Beiträge zur Kenntnis der Oxoniumsalze

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Philosophischen Fakultät der
Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Walther Hütz
aus Langenberg (Rhld.)

Marburg 1938

BUCHDRUCKEREI JOH. HAMEL, MARBURG/L.

Als Dissertation angenommen am 12. Juni 1937.
Berichterstatter: Professor Dr. Meerwein.
Tag der mündlichen Prüfung: 7. Juli 1937.

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.
Dekan: Professor Dr. phil. Friedrich Taeger.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Theoretischer Teil

Seit der Aufstellung der Oxoniumtheorie durch Collie und Tickle[1]) und Adolf von Baeyer[2]) ist immer wieder die Frage aufgeworfen worden, ob die zahlreichen Additionsprodukte von Säuren an Äther und andere organische Sauerstoff-Verbindungen tatsächlich als echte Oxoniumsalze aufzufassen sind oder ob sie nicht einfache Molekülverbindungen darstellen, in denen die Säure mit Hilfe des Wasserstoffs infolge eines Resonanzeffekts (hydrogen bond) an das Sauerstoff-Atom der organischen Komponente gebunden ist, z. B.

$$(CH_3)_2O \ldots HCl^3)$$

Für die letztere Auffassung spricht die Tatsache, daß viele der sogenannten Oxoniumsalze, wie z. B. die von Friedel[4]) entdeckten Hydrochloride der einfachen aliphathischen Äther keinen ausgesprochen salzartigen Charakter haben, sondern niedrig siedende Flüssigkeiten darstellen. Mit noch berechtigteren Zweifeln muß man der Auffassung der zahlreichen Additionsverbindungen der Phenole an Äther, Aldehyde und Ketone als Oxoniumsalze begegnen.

Nachdem es H. Meerwein und Mitarbeitern[5]) gelungen ist, die seit langem vergeblich gesuchten tertiären Oxoniumsalze der Formel:

$$(R_3O)\,X$$

aufzufinden und sich gezeigt hat, daß diese Oxoniumsalze, wie zu erwarten war, im Gegensatz zu vielen Säureadditionsprodukten der Äther einen durchaus salzartigen Charakter besitzen, der demjenigen der Ammonium- und Sulfonium-Salze entspricht, schien es wünschenswert, weiteres Beobachtungsmaterial über die wahre Natur der sogenannten Mono- und Dialkyloxoniumverbindungen beizubringen.

---

1) I. N. Collie u. Th. Tickle, Soc. **75**, 710 (1899).
2) A. v. Baeyer u. V. Villiger, B. **34**, 2679, 3612 (1901).
3) Vgl. A. Hantzsch, B. **52**, 1535 (1919); B. **60**, 1948—49 (1927). Roerdam, Journ. Am. Soc. **37**, 557 (1915). Hückel, Theor. Grundl. Bd. I. S. 91.
4) Ch. Friedel, Bl. **24**, 160, 241 (1875); B. **8**, 642 (1875). Vgl. Küster-Thiel, Lehrb. d. physikal. Ch. S. 613. Vgl. auch Briegleb und Lauppe, Ph. Ch. (B) **37**, 260 (1937).
5) H. Meerwein u. a. Journ. f. prakt. Ch. **147**, 257 ff. (1937).

Da nach den Untersuchungen von Hantzsch[6]) die Halogenosäuren heteropolar gebaut sind, daher also nur in Form heteropolarer, d. h. echter Salze existenzfähig sind, habe ich zunächst die Fähigkeit der Äther zur Salzbildung mit Halogenosäuren näher untersucht. In der folgenden Tabelle sind eine Reihe derartiger Salze zusammengestellt, von denen die Mehrzahl von mir erstmalig dargestellt worden ist.

I. Salze des Diäthyläthers.

$(C_2H_5)_2O$, $HTlCl_4$[7]) $[(C_2H_5)_2O]_2$, $HSbCl_4$
$[(C_2H_5)_2O]_2$, $HBiBr_5$[8]) $[(C_2H_5)_2O]_2$, H_2ZnCl_4[9])
$[(C_2H_5)_2O]_2$, H_2SnCl_6 $[(C_2H_5)_2O]_2$, $HBiCl_4$[8])

II. Salze des Cineols.

$(C_{10}H_{18}O)_2$, $HSnCl_5$
$(C_{10}H_{18}O)_2$, $HSbCl_4$

Die Salze des Diäthyläthers wurden durch Einwirkung von gasförmigem Chlorwasserstoff auf Ätherate der Metall- bzw. Nichtmetallchloride dargestellt. Bei der Gewinnung der Cineol-Salze wurde umgekehrt das Antimontrichlorid bzw. Zinntetrachlorid zu der Auflösung von Cineolhydrochlorid in Chloroform hinzugegeben.

Da sich bei den von H. Meerwein dargestellten tertiären Oxoniumsalzen die Salze der Borfluorwasserstoffsäure

$$H[BF_4]$$

und der Antimonchlorwasserstoffsäure

$$H[SbCl_6]$$

ganz besonders beständig erwiesen hatten, erwartete ich etwas ähnliches bei den Diäthyloxonium-Verbindungen wiederzufinden. Auffallenderweise gelang es mir trotz zahlreicher Versuche nicht, Borfluoridätherat mit Fluorwasserstoff zum borfluorwasserstoffsauren Diäthyloxoniumsalz

$$(C_2H_5)_2O, HBF_4$$

noch auch Antimonpentachlorid-ätherat mit Chlorwasserstoff zum Diäthyloxoniumsalz der Antimonchlorwasserstoffsäure

$$(C_2H_5)_2O, HSbCl_6$$

zu vereinigen.

Auch die Ätherate des Bortrichlorids und Quecksilberchlorids zeigen keine Neigung, Chlorwasserstoff unter Bildung von Oxo-

6) A. Hantzsch, B. **52,** 1535 (1919).
7) F. I. I. Nicklès, J. **1864,** 552.
8) K. Schäfer u. Fr. Hein, Z. f. anorg. Ch. **100.** 268 (1917).
9) H. Meerwein, Ber. d. Königsberger Gel. Ges. **1926,** 146.

niumsalzen der betreffenden Halogenosäuren zu addieren. Ein Anzeichen für die Existenz eines titanchlorwasserstoffsauren Diäthyloxoniumsalzes ist darin zu erblicken, daß das in Äther schwerlösliche Titantetrachloridätherat beim Einleiten von gasförmigem Chlorwasserstoff in Lösung geht. Beim Eindunsten dieser Lösung im Vacuum zerfällt das wahrscheinlich gebildete Oxoniumsalz der Titanchlorwasserstoffsäure jedoch unter Rückbildung von Titantetrachlorid-ätherat.

Eine ähnliche Erscheinung wurde von Dimroth[10]) am Stannochlorid beobachtet, das in Äther schwer löslich ist, sich aber in ätherischer Salzsäure leicht auflöst. Auch in diesem Falle gelang es nicht, das in der Lösung zweifellos enthaltene Diäthyloxoniumsalz der Stanno-chlorwasserstoffsäure in Substanz zu isolieren.

In der obigen Zusammenstellung überrascht zunächst die Zusammensetzung der Cineolsalze, sowie die der Salze des Diäthyläthers mit der Antimon-3-chlorwasserstoffsäure, die auf ein Molekül der einbasischen Säuren zwei Moleküle der „Base" enthalten. Ähnliche anormale Ammoniumsalze sind jedoch zahlreich bekannt[11]), so daß die Oxoniumsalze in dieser Beziehung keine Ausnahmestellung einnehmen. Jedenfalls kann nicht daran gezweifelt werden, daß es Oxoniumsalze von Halogenosäuren gibt und daß diese als echte Oxoniumsalze formuliert werden müssen.

Zum Vergleich mit den Äthern wurde auch die Fähigkeit des Diäthylsulfids zur Bildung von Sulfoniumsalzen der Halogenosäuren, von denen bisher keine Vertreter bekannt waren, geprüft. Es gelang mir, die folgenden Salze:

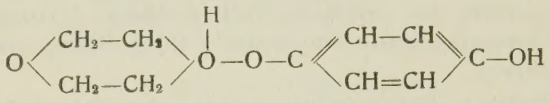
$$[(C_2H_5)_2S]_2, H_2SbCl_5$$
$$[(C_2H_5)_2S]_2, H_2SnCl_6$$

durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die Antimontrichlorid- bzw. Zinntetrachlorid-Verbindung des Diäthylsulfids darzustellen. Die Salze erwiesen sich als noch unbeständiger, als die entsprechenden Diäthyloxoniumsalze. Die Basizität der Dialkylsulfide ist demnach erheblich geringer als diejenige der Äther, was der relativ größeren Basizität des Wassers gegenüber derjenigen des Schwefelwasserstoffs durchaus entspricht.

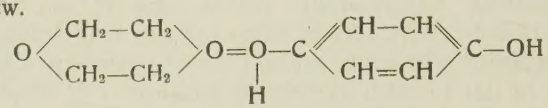
Wie schon A. v. Baeyer[12]) feststellte, vereinigen sich die Phenole nicht nur mit Aminen, sondern auch mit sauerstoffhaltigen

10) O. Dimroth, B. **40**, 2377 (1907).
11) F. Kaufler u. E. Kunz, B. **42**, 358, 2482 (1909),
12) A. v. Baeyer, l. c.

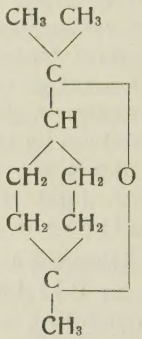
„Basen“ zu analog zusammengesetzten Verbindungen. Nach Ansicht von A. v. Baeyer liegen in diesen Verbindungen echte Oxoniumsalze vor. Auch Evans und Dehne[13]) betrachten die aus Dioxan und Hydrochinon erhaltene Verbindung als echtes Oxoniumsalz im Sinne der folgenden Formulierungen:



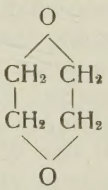
bzw.



Als ganz besonders geeignete Sauerstoffbase erwies sich das Cineol,

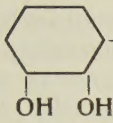
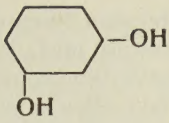


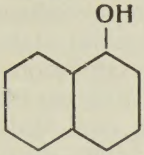
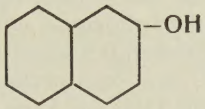
das mit einer ganzen Reihe ein- und mehrwertiger Phenole zu meist recht gut kristallisierenden und z. T. recht beständigen Verbindungen zusammentritt. Dem Cineol gleicht in dieser Fähigkeit, zur Bildung von Additionsverbindungen das Dioxan

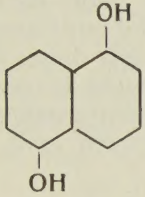


In der folgenden Tabelle sind die bisher in Substanz dargestellten Verbindungen des Cineols und Dioxans mit Phenolen zusammengestellt:

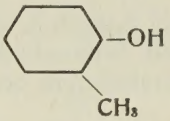
13) Evans u. Dehne, Am. Soc. **52**, 3206 (1930).

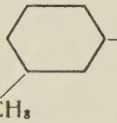
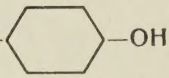
[14] $C_{10}H_{18}O$,  ; $2C_{10}H_{18}O$, 

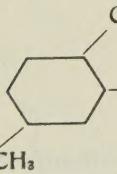
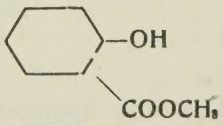
[15] $C_{10}H_{18}O$,  ; $C_{10}H_{18}O$, 

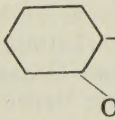
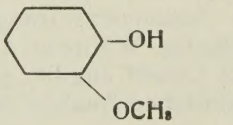
[16] $2C_{10}H_{18}O$,  ; $C_4H_8O_2$, [17]

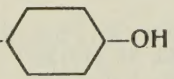
Durch Bellucci und Grassi[18]) sowie Morgan und Petter[19]) konnte weiterhin die Existenz folgender Verbindungen durch thermische Analyse festgestellt werden:

$C_{10}H_{18}O$, ; $C_{10}H_{18}O$, 

$C_{10}H_{18}O$,  ; $C_{10}H_{18}O$. H_3C— 

$C_{10}H_{18}O$,  ; $C_{10}H_{18}O$, 

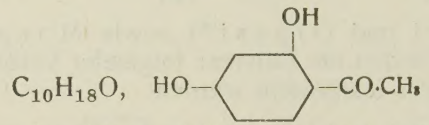
$C_{10}H_{18}O$,  ; $C_{10}H_{18}O$, 

$2C_{10}H_{18}O$, HO— 

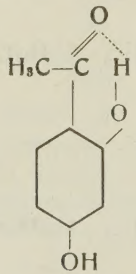
14) Baeyer u. Villiger, B. **35**, 1210 (1902).

Unter den Phenolen scheinen die mehrwertigen, vorzugsweise das Resorcin und das Hydrochinon besonders zur Bildung von Additionsverbindungen mit Äthern geeignet zu sein.

In fast allen oben aufgeführten Beispielen, wie auch bei allen von mir untersuchten, weiter unten beschriebenen Verbindungen der Phenole mit Cineol und Dioxan kommt stets auf eine phenolische Hydroxylgruppe ein Äther-Sauerstoffaton, d. h., es kommt bei den einwertigen Phenolen auf ein Molekül Phenol ein Molekül Cineol, bei den zweiwertigen Phenolen zwei Moleküle Cineol bzw. ein Molekül Dioxan. Eine Ausnahme bildet die von A. v. Baeyer dargestellte Verbindung von Pyrogallol mit Cineol in dem Verhältnis 1 zu 1, doch gibt v. Baeyer an, daß dieser Verbindung wahrscheinlich Cineol-reichere Verbindungen beigemischt sind. Eine weitere Ausnahme ist die vor mir dargestellte Verbindung von einem Molekül Resacetophenon mit einem Molekül Cineol:



Diese Ausnahme erklärt sich leicht dadurch, daß im Resacetophenon die ortho-ständige Hydroxylgruppe durch Nebenvalenz an das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe gebunden ist:



und so seine Additionsfähigkeit für das Äthermolekül verloren hat. Die Zusammensetzung der Cineol-Resorcin-Verbindung ist nicht eindeutig. Während A. v. Baeyer das Verhältnis: ein Resorcin zu zwei Cineol angibt, glauben Bellucci und Grassi auf Grund der thermischen Analyse auf die Existenz einer Verbindung: ein Resor-

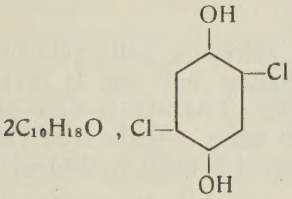
15) Pickard u. Kenyon, Soc. **91**, 900.
16) Cohn, P. C. H. **53**, 31 (1912).
17) Evans u. Dehn, l. c.
18) Bellucci u. Grassi, Gazz. **43** II. 712 (1913).
19) Morgan u. Pettet, C. **1935** II, 159.

cin zu einem Cineol schließen zu müssen. Ich selbst habe vergeblich versucht, aus den verschiedenen Dioxynaphthalinen Verbindungen mit Cineol im Molverhältnis 1:1 darzustellen. In allen Fällen traten nur die Verbindungen 1 Dioxynaphthalin zu 2 Cineol auf. Anormal zusammengesetzt sind die von Morgan und Pettet durch thermische Analyse nachgewiesenen Verbindungen o-4-Xylenol-Cineol 2:1 und 2-Methyl-4-Aethylphenol-Cineol 2:1.

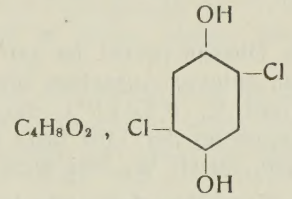
Wenn es sich bei den aus den Phenolen und Äthern entstehenden Verbindungen um echte Oxoniumsalze handelte, so sollte man erwarten, daß die Neigung der Phenole zur Addition an die Äther sowie die Stabilität der entstehenden Verbindungen mit zunehmender Acidität der phenolischen Komponente zunehmen würde, das ist jedoch nicht der Fall.

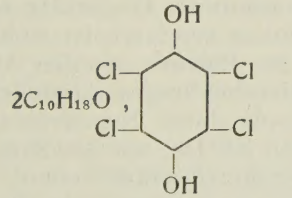
Schon Bellucci und Grassi stellten fest, daß der Salicylsäure-phenyl- und -naphthyl-ester, die o- und m-Oxy-benzoesäure sowie das o-, m- und p-Nitrophenol sich nicht mit Cineol vereinigen. Auch das Vanillin und das p-Oxystilben liefern, wie ich feststellte, mit Cineol keine Additionsverbindungen.

Die Einführung von Chloratomen in das Phenol-Molekül verhindert die Bildung von Additionsverbindungen mit Cineol und Dioxan nicht, so gelang mir die Darstellung der folgenden Verbindungen:

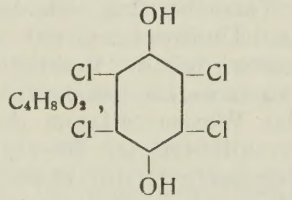


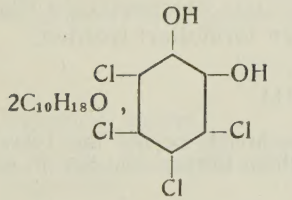
;



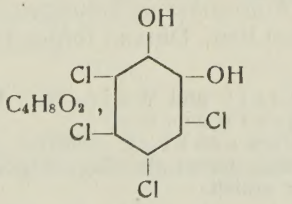


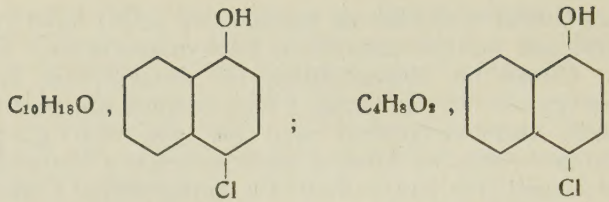
;





;





Die Beständigkeit der mit den Chlorphenolen erhaltenen Verbindungen ist jedoch z. T. recht gering, so daß in einzelnen Fällen, so beim p-Chlorphenol und Trichlorphenol eine Additionsverbindung mit Cineol bzw. Dioxan nicht nachgewiesen werden konnte. Ähnliche Beobachtungen machten Bennett und Wain[20]) an den Molekülverbindungen der halogenierten Phenole mit Tetramethylphthalan. Die Einführung des Chloratoms in das Phenolmolekül scheint danach die Neigung der Phenole zur Bildung von Ätheradditionsverbindungen herabzusetzen.

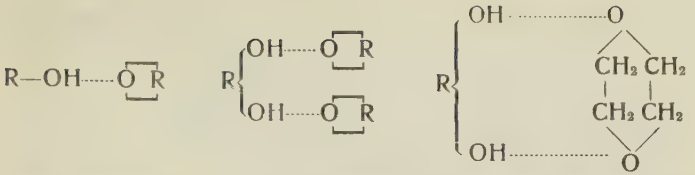
In Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Bellucci und Grassi liefern o- und p-Nitrophenol o,p-Dinitrophenol, 4-Nitro-α-naphthol und 2,4-Dinitro-α-naphthol keine Verbindungen mit Cineol und Dioxan. Dagegen gelingt es leicht, eine Verbindung der Pikrinsäure mit Dioxan zu erhalten, wenn man die Pikrinsäure bei Zimmertemperatur in einer Dioxan-Atmosphäre stehen läßt.

Das Dioxan-pikrat ist nur ganz schwach gelb gefärbt und gleicht in seinem Aussehen und Verhalten dem von H. Meerwein und E. Pfeil[21]) dargestellten Triäthyloxonium-pikrat. Beim Liegen an der Luft färbt es sich unter Abgabe von Dioxan rasch gelb, durch Wasser wird es augenblicklich hydrolysiert[22]).

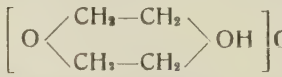
Die Tatsache, daß sich die Pikrinsäure im Gegensatz zu m-Mono- und Dinitrophenol mit dem Dioxan vereinigt, ist wohl nur so zu deuten, daß die Verbindungen der Phenole mit den Äthern keine Oxoniumsalze, sondern Molekülverbindungen darstellen, in denen das Wasserstoffatom der Phenole durch Nebenvalenz an das Sauerstoffatom der Äther gebunden ist. Da, wie erwähnt, auf jedes phenolische Hydroxyl ein Äther-Sauerstoffatom kommt, können die Additionsverbindungen der ein- und zweiwertigen Phenole mit Cineol bzw. Dioxan folgendermaßen formuliert werden:

---

20) Bennett und Wain, Soc. **1936**, 1114.
21) H. Meerwein u. a., l. c.
22) A. Faworski, C. **1907** I. 15, beschreibt bereits das Pikrat des Dioxans, das er als schwach gelb gefärbten Körper vom Sm. P. 66° aus Äther erhielt.



Das Dioxan-pikrat ist dagegen, wahrscheinlich als einzige bisher bekannte Ausnahme, ein echtes Oxoniumsalz:



Daß die Einführung negativer Substituenten die Neigung der Phenole zur Bildung von Molekülverbindungen herabsetzt ist von Pfeiffer[23]) bei den Chinhydronen nachgewiesen worden.

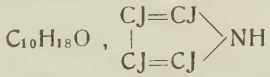
Für die Auffassung der Phenol-Äther-Verbindungen als Molekülverbindungen spricht ferner die Tatsache, daß es mir gelang, 1,5-Amino-naphthol mit Cineol zu einer Molekülverbindung der Zusammensetzung 1 Amino-naphthol, 2 Cineol zu vereinigen. Wie man sieht, entspricht die Zusammensetzung der Amino-naphthol-Cineol-Verbindung vollkommen derjenigen der Dioxynaphthaline mit Cineol, d. h., es kann in diesen Molekülverbindungen das phenolische Hydroxyl durch eine aromatische Amino-Gruppe ersetzt werden. In diesem Falle kommt naturgemäß die Formulierung als Oxoniumsalz überhaupt nicht in Frage, zumal das Aminonaphthol kaum sauren Charakter hat.

Dieser Befund veranlaßte mich, zu untersuchen, ob nicht auch die aromatischen Amine oder Diamine, welche keine phenolische Hydroxyl-Gruppe tragen zur Bildung von Molekülverbindungen mit Äthern befähigt sind. Die mit o-, m- und p-Phenylen-diamin, α -Naphthylamin, 1,4- und 1,8-Naphthylen-diamin durchgeführten Versuche hatten weder beim Cineol noch beim Dioxan Erfolg. Dagegen gelang es mir, aus Benzidin und Dioxan[24]) eine Molekülverbindung im Mol-Verhältnis 1:1 darzustellen[25]). Das Molverhält-

---

23) P. Pfeiffer, A. **401,** 1 (1914); A. **412,** 253 (1917).

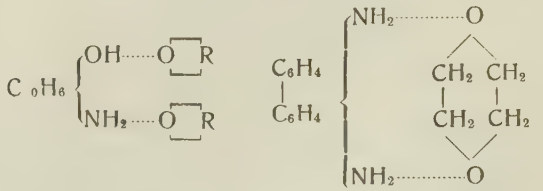
24) Als ein Gegenstück zu dieser Verbindung kann die von Bertram und Walbaum, Arch. Pharmac. **235,** 178. beschriebene Verbindung von einem Mol Tetrajodpyrrol mit einem Mol Cineol



angesehen werden.

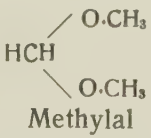
25) Von Rheinboldt, Ang. Chem. **39,** 563 wurde die Existenz einer Verbindung von Benzidin mit Lävoglucosan durch thermische Analyse festgestellt.

nis entspricht also vollständig dem der zweiwertigen Phenole mit Dioxan. Man wird daher annehmen dürfen, daß ebenso wie in den Phenol-Äther-Verbindungen auch in den Verbindungen der aromatischen Amine mit den Äthern das Wasserstoff-Atom der Amido-Gruppe koordinativ an das Sauerstoff-Atom der Äther gebunden ist, wie es durch folgende Formulierung der Amino-naphthol- und Benzidin-Verbindung zum Ausdruck kommt:

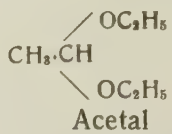


Bestätigt wird diese Auffassung durch die Feststellung, daß die Phenoläther ebenso wie die vollständig methylierten Amine sich nicht mit Cineol oder Dioxan zu Molekülverbindungen vereinigen. So konnte weder aus dem p,p'-Dimethoxy-stilben noch aus dem Tetramethyl-benzidin eine Verbindung mit Cineol bzw. Dioxan erhalten werden. Die Auffindung von Molekülverbindungen aromatischer Amine mit Cineol bzw. Dioxan kann als Beweis dafür angesehen werden, daß auch die Phenol-Äther-Verbindungen zu der Klasse der Molekülverbindungen und nicht zu den Oxoniumsalzen zu rechnen sind.

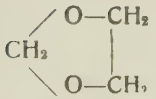
Die mit dem Dioxan erzielten günstigen Ergebnisse veranlaßten mich, eine Reihe von weiteren offenen und ringförmigen Äthern auf ihre Fähigkeit zur Bildung von Molekülverbindungen mit Phenolen zu untersuchen. Untersucht wurden die folgenden ätherartigen Verbindungen:



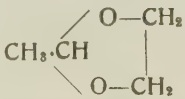
Methylal



Acetal

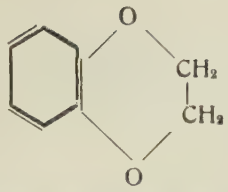


Methylenglykol-acetal

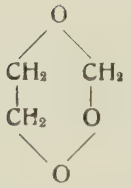


Acetaldehyd-äthylen-acetal[26])

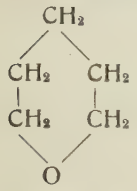
26) Verley, Bl. (III) **21**, 276 (1899).



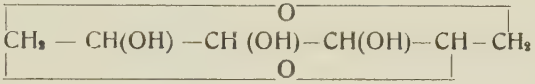
Brenzcatechin-äthylenäther[27])



m-Dioxan[28])



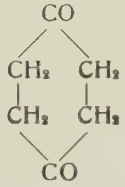
Tetrahydro-pyran[28])

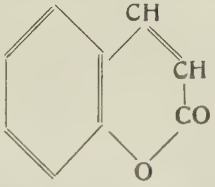


Lävoglucosan[29])

Als phenolische Komponente wurde bei diesen Versuchen das 1,6-Dioxynaphthalin gewählt, von dem ich festgestellt hatte, daß es sich besonders leicht mit dem Cineol und Dioxan zu recht stabilen Verbindungen vereinigt.

Von allen oben angeführten Äthern lieferte nur das Lävoglucosan eine Molekülverbindung im Verhältnis 2 Lävoglucosan zu 1 Dioxynaphthalin, wie durch thermische Analyse gezeigt werden konnte[30]). Günstigere Ergebnisse wurden mit dem Diketohexamethylen[31]) und dem Cumarin





erzielt. Hier gelang es ohne Schwierigkeit, die folgenden Molekülverbindungen festzustellen:

Diketo-hexamethylen : 1,6-Dioxynaphthalin im Verhältnis

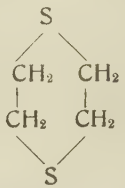
2:1; 1:1; 1:2

27) Vorländer, A. **280,** 205
28) Clarke, Soc. **101,** 1802 (1912).
29) Pictet u. Sarasin, Helv. **1,** 88.
30) Von Bennett u. Wain (Soc. **1936,** 1114) sind eine Reihe von Molekülverbindungen von Phenolen mit den cyklischen Äthern:

Tetramethylphthalan $C_6H_4\begin{cases}C(CH_3)_2\\C(CH_3)_2\end{cases}O$,

hiervon konnte die Verbindung 2 Dioxynaphthalin zu 1 Diketo-hexamethylen in Substanz gewonnen werden. Weiterhin wurde die Existenz einer Verbindung von Diketo-hexamethylen mit Hydrochinon im Molverhältnis 1:1 festgestellt. Das Cumarin bildet mit Hydrochinon eine Molekülverbindung im Molverhältnis 2:1.

Zum Vergleich wurde auch die Fähigkeit des Diäthylsulfids und des dem Dioxan analog gebauten Dithians



zur Bildung von Molekülverbindungen mit Phenolen und aromatischen Aminen untersucht. Das Diäthyl-sulfid zeigt keine Neigung, sich mit Phenolen zu vereinigen; auch das Dithian besitzt eine viel geringere Additionsneigung als das Dioxan. So konnte die Bildung einer Verbindung mit dem Hydrochinon, das sich so leicht mit dem Dioxan vereinigt weder auf präparativem Wege noch durch Aufnahme eines Schmelzdiagrammes erwiesen werden. Dagegen gelang die Darstellung einer Molekülverbindung aus Dithian und 1,6-Dioxynaphthalin im Molverhältnis 2:1, beim Benzidin konnte eine Verbindung im gleichen Verhältnis durch das Auftau-Schmelz-diagramm festgestellt werden. In Übereinstimmung mit anderen Beobachtungen besitzen also die Sulfide eine erheblich geringere Neigung, Molekülverbindungen zu bilden als die Äther.

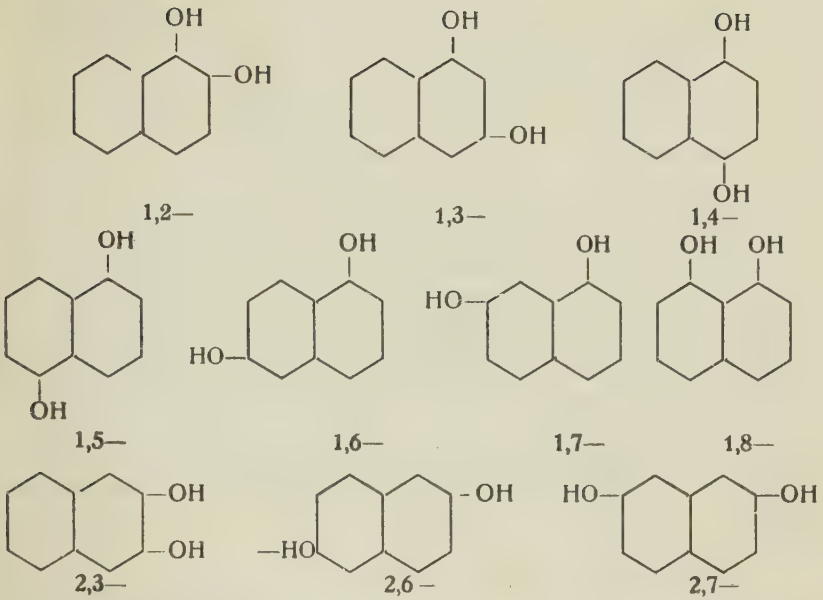
Von den verschiedenen von mir untersuchten Phenolen erwiesen sich die Dioxynaphthaline als ganz besonders befähigt, zur Bildung von Molekülverbindungen mit Cineol bzw. Dioxan. Zur Untersuchung gelangten die folgenden Dioxynaphthaline:

γ-Phenyl-α,α,α',α'-Tetramethyl-pyran $C_6H_5\text{-}CH\langle{}^{CH_2\text{-}C(CH_3)_2}_{CH_2\text{-}C(CH_3)_2}\rangle O$

und β-Phenyl-tetramethyl-tetrahydrofuran $C_6H_5\cdot CH\text{-}C(CH_3)_2\rangle O$ (mit $CH_2\text{-}C(CH_3)_2$)

dargestellt worden.

31) Meerwein, A. 398, 248 (1914).

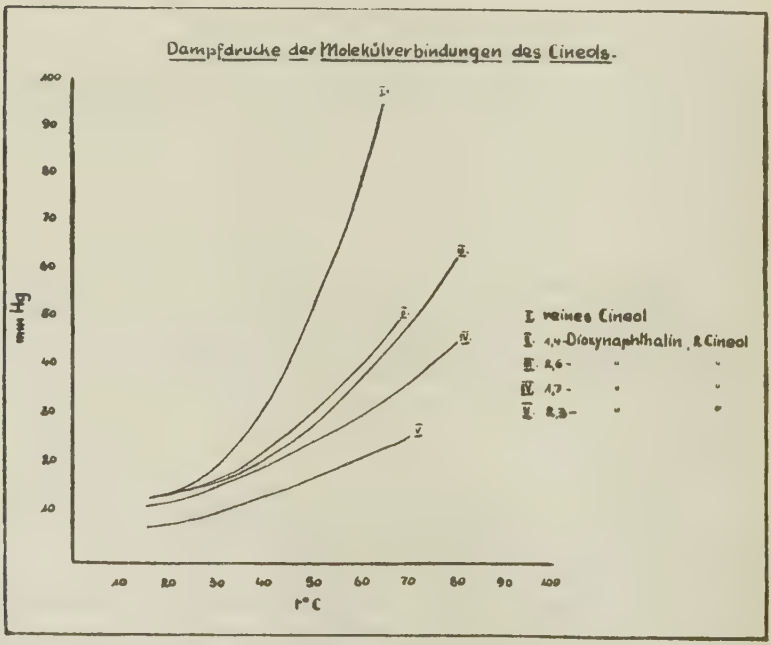


Die Darstellung der Molekülverbindungen erfolgte entweder durch Kristallisation der Dioxynaphthaline aus Cineol bzw. Dioxan oder durch Zugabe von Cineol zu einer Auflösung der Dioxynaphthaline in Amylacetat, das sich zu diesem Zweck als ganz besonders geeignet erwies.

Es zeigte sich, daß die Beständigkeit der aus den Dioxynaphthalinen erhaltenen Molekülverbindungen in weiten Grenzen variiert; so verliert die 1,4-Dioxynaphthalin-Cineol-Verbindung schon beim Aufbewahren im Vacuum-exsiccator über A-Kohle innerhalb kurzer Zeit das gesamte Cineol, während die entsprechende 1,3-Dioxynaphthalin-Cineol-Verbindung einen wohldefinierten Schmelzpunkt von 85—86° besitzt. Auch gegenüber Lösungsmitteln verhalten sich die Dioxynaphthalin-Cineol-Molekülverbindungen sehr verschieden. Die Cineol-Verbindungen des 1,4-, 1,7-, und 2,7-Dioxynaphthalins werden schon durch Behandlung mit Petroläther in die Komponenten gespalten, während die 1,6-Dioxynaphthalin-Cineol-Verbindung sich gegenüber Lösungsmitteln als vollständig beständig erweist. Auf dieses verschiedene Verhalten ließ sich eine Trennung einzelner Dioxynaphthaline gründen. So konnte das 1,6- und 1,7-Dioxynaphthalin und das 1,5- und 1,7-Dioxynaphthalin durch Behandlung der Molekülverbindung mit

Benzin voneinander getrennt werden. Auch beim 2,6- und 1,6-Dioxynaphthalin ließ sich durch Behandeln mit heißem Benzol eine teilweise Trennung durchführen.

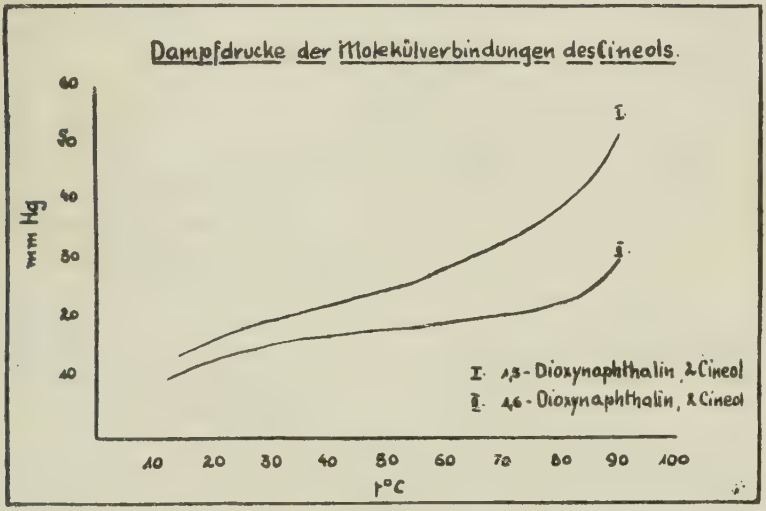
Ich habe ferner versucht, ob sich mit Hilfe der Dioxynaphthalin-Verbindungen das Cineol aus Gemischen mit anderen Substanzen isolieren läßt. Für diese Versuche verwandte ich ein Gemisch von 20 g Cineol und 80 g Limonen. Durch Einwirkung von 1,6-Dioxynaphthalin auf dieses Gemisch wurde bei Verwendung eines 25prozentigen Überschusses ein Destillat erhalten, das nur noch 6% Cineol enthielt. Bei Verwendung eines 100prozentigen Überschusses ging der Gehalt des Destillates an Cineol auf 3% zurück. Eine völlige Abtrennung des Cineols aus dem Gemisch mit Limonen gelingt also auch mit Hilfe des 1,6-Dioxynaphthalins, das eine besonders stabile Molekülverbindung bildet, nicht. Nebenbei sei bemerkt, daß es mit Hilfe der beim Erhitzen leicht wieder zerfallenden Molekülverbindungen des Cineols gelingt, die Dioxynaphthaline selbst aus stark verunreinigten Präparaten in reiner Form zu isolieren.



Tafel I

Um einen eventuellen Zusammenhang zwischen der Beständigkeit der Dioxynaphthalin-Cineol-Molekülverbindungen und der gegenseitigen Stellung der Hydroxyl-Gruppen aufzufinden, habe ich die Dampfdruckkurven einer Reihe von Dioxynaphthalin-Cineol-Molekülverbindungen in dem von F r o w e i n[32]) angegebenen Tensimeter untersucht.

Das Ergebnis ist aus Tafel I (S. 16) ersichtlich. Aus den Kurven geht hervor, daß die Cineol-Verbindungen des 1,4-, 1,7-, 2,6-, 2,3-Dioxynaphthalins ganz normalen Anstieg des Dampfdruckes mit steigender Temperatur zeigen. Die Beständigkeit der Verbindung läßt sich aus den Kurven direkt ablesen. Die Dampfdruckkurven der Molekülverbindungen des 1,5- und 1,6-Dioxynaphthalins verlaufen jedoch, wie aus der folgenden Kurventafel II hervorgeht, vollkommen anormal:



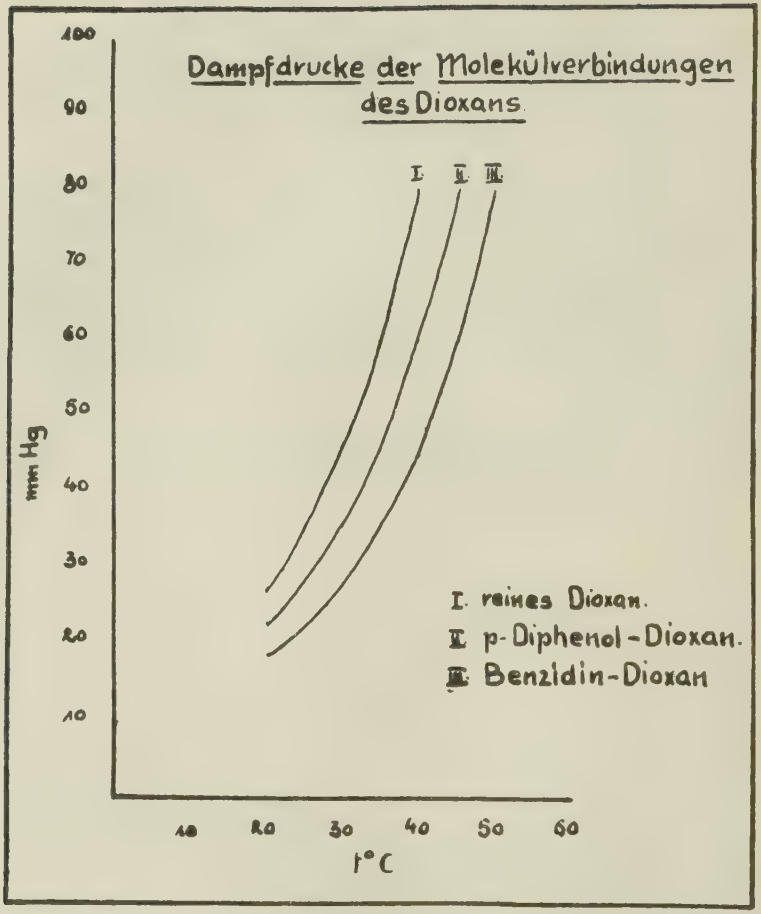
Tafel II

Eine einleuchtende Erklärung für dieses abweichende Verhalten der 1,5- und 1,6-Dioxynaphthalin-Cineol-Verbindungen kann vorerst nicht gegeben werden.

Im Anschluß an diese Versuche habe ich auf analogem Wege die Beständigkeit der p-Diphenol-Dioxan- und Benzidin-Dioxan-Verbindung untersucht. Das Ergebnis dieser Dampfdruckmessungen ist aus der folgenden Kurventafel zu entnehmen:

---

32) Vgl. A r n d t, Handbuch d. physikal. chem. Technik 223.



Tafel III

Wie man sieht, ist die Verbindung des Diphenols mit dem Dioxan weniger beständig als diejenige des Benzidins. Dieses Ergebnis kann als ein nochmaliger Beweis dafür angesehen werden, daß der Säurecharakter der Phenole keinen maßgebenden Faktor bei der Bildung der Molekülverbindungen mit den Äthern darstellt.

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, daß die Verbindungen starker Säuren mit Äthern als wahre Oxoniumsalze aufzufassen sind, während die Phenol-Äther-Verbindungen Molekülverbindungen ohne Salzcharakter darstellen.

Beschreibung der Versuche

I. Darstellung von Oxoniumsalzen der Halogenosäuren.
II. Darstellung von Sulfoniumsalzen der Halogenosäuren.
III. Molekülverbindungen verschiedener Phenole mit Ausnahme der Dioxynaphthaline mit Cineol und Dioxan.
IV. Molekülverbindung des 5-Amino-α-naphthols mit Cineol und Dioxan.
V. Molekülverbindungen des Benzidins und p-Diphenols mit Cineol und Dioxan. Vergleich der Dampfdrucke dieser Molekülverbindungen.
VI. Molekülverbindungen der Phenole mit Lävoglucosan, Cumarin und p-Diketohexamethylen.
VII. Molekülverbindungen des Dithians mit 1,6-Dioxynaphthalin und Benzidin.
VIII. Molekülverbindungen der Dioxynaphthaline mit Cineol und Dioxan.
IX. Untersuchungen über die Beständigkeit der Phenol-Äther-Verbindungen durch Dampfdruckmessungen.

I. Darstellung von Oxoniumsalzen der Halogenosäuren.

1. Zinntetrachlorid-ätherat-Chlorwasserstoff.

$[(C_2H_5)_2O]_2, H_2SnCl_6$.

Das Zinntetrachlorid-ätherat[1]) wird dargestellt durch Einwirkung von Zinntetrachlorid auf absoluten Äther unter starkem Rühren und sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit. Der überschüssige Äther wird mit Hilfe einer Glassinter-Tauchnutsche abgesaugt. Weiße Kristalle vom Sm. P. 83° (Zers.).

Auf dieses Ätherat wird trockenes Chlorwasserstoffgas bei Zimmertemperatur heraufgeleitet, dabei zerfließen die Kristalle. Die viscose Flüssigkeit erstarrt bei ca. +2° zu einer farblosen, gut kristallinen Masse, die zur Reinigung zweimal mit Äther bei —30° gewaschen wird, bei welcher Temperatur sie in Äther praktisch unlöslich ist. Ebenso ist sie unlöslich in Methylenchlorid und Chloroform, löslich dagegen in Nitrobenzol und Aceton (braun-Färbung). Durch Alkohol und Wasser wird sie schnell zersetzt.

0,3053 g verbrauchen 35,4 ccm n/10 $AgNO_3$; —
0,8604 g: 0,2775 g SnO_2.
$C_8H_{22}O_2SnCl_6$: ber. Cl 41,0% ; Sn 26,2%
gef. Cl 41,4% ; Sn 25,4%

1) P. Pfeiffer u. Halperin, Z. anorg. Ch. 87, 343. (1914).

2. Antimontrichlorid-ätherat-Chlorwasserstoff

$[(C_2H_5)_2O]_2$, $HSbCl_4$.

Das Antimontrichlorid wird bis zur Lösung mit abs. Äther versetzt. Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff bildet sich ein farbloser, kristalliner Niederschlag, der durch Abgießen von der Mutterlauge befreit und unter Kühlung mit Äther-Kohlensäure mit Äther durch Dekantieren ausgewaschen wird. Zuletzt wird der überschüssige Äther mit Hilfe einer Tauchnutsche schnell abgesaugt. Das Salz ist auch bei tiefer Temperatur in Äther ziemlich leicht löslich, bei Zimmertemperatur zerfließt es.

0,3014 g verbrauchen 28,8 ccm n/10 $AgNO_3$; —
0,04335 g verbrauchen 12,3 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$ (Vieböck)
$C_8H_{22}O_2SbCl_4$: ber. Cl 34,2% ; OC_2H_5 : 22,3%
gef. Cl 34,6% ; OC_2H_5 : 21,3%.

3. Zinkchlorid-ätherat Chlorwasserstoff.

$[(C_2H_5)_2O]_2$, H_2ZnCl_4.

Wasserfreies Zinkchlorid, dargestellt aus chemisch reinem Zink und ätherischer Salzsäure[2]), wird in überschüssigem Äther unter Ausschluß von Feuchtigkeit gelöst. In diese Lösung wird trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Nach einiger Zeit trennt sich die Lösung in zwei Schichten und nach weiterem Einleiten von Chlorwasserstoff fällt eine in Äther vollständig unlösliche Verbindung aus. Der Äther wird schnell abgesaugt und der kristalline Rückstand analysiert.

0,2745 g verbrauchen 31,6 ccm n/10 $AgNO_3$;
$C_8H_{22}O_2ZnCl_4$: ber. Cl 41,9%
gef. Cl 41,8%

4. Cineolhydrochlorid-Antimontrichlorid.

$(C_{10}H_{18}O)_2$, $HSbCl_4$.

Cineolhydrochlorid wird dargestellt durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in eine Lösung von Cineol in Benzin, bei Kühlung mit Eiswasser. Der nach einiger Zeit ausfallende sehr schön kristalline Niederschlag wird vom überschüssigen Benzin befreit und mit Petroläther unter Kühlung mit Eiswasser durch Dekantation nachgewaschen. Das Cineolhydrochlorid zeigt die von Wallach[3]) angegebene Zusammensetzung: 2 $C_{10}H_{18}O$, HCl

0,4130 g verbrauchen 11,7 ccm n/10 $AgNO_3$
$C_{20}H_{37}O_2Cl$: ber. Cl 10,0%
gef. Cl 10,2%

---

2) H. Meerwein, l c.
3) O. Wallach u. Brass, A. **225**, 297 (1884)

Antimontrichlorid wird in Chloroform suspendiert und dazu ein Überschuß von Cineolhydrochlorid gegeben, wobei das Antimontrichlorid in Lösung geht. Beim Abkühlen mit Eis-Kochsalz bilden sich zwei Schichten, von denen die untere, ölige Schicht auch durch Äther-Kohlensäure nicht vollständig zum Erstarren zu bringen ist. Das überstehende Chloroform wird dekantiert und der Rückstand mit Petroläther mehrmals nachgewaschen.

0,3613 g verbrauchen 25,7 ccm n/10 $AgNO_3$,

$C_{20}H_{37}O_2SbCl_4$: ber. Cl 24,8%

gef. Cl 25,3%

Nach kurzer Zeit färbt sich die Verbindung rot, wobei Geruch nach Terpineol auftritt.

5. Cineolhydrochlorid-Zinntetrachlorid.

$(C_{10}H_{18}O)_2$, $HSnCl_5$.

Zu einer Lösung von 3,6 g Cineolhydrochlorid = 1/50 Mol in 10 ccm Chloroform läßt man unter Eiskühlung langsam eine Lösung von 2,6 g Zinntetrachlorid, = 1/100 Mol in 30 ccm Chloroform im Verlaufe von 1½ Stunden unter lebhaftem Rühren hinzutropfen. Während des Eintropfens wird die Lösung hellrot. Nach einiger Zeit fällt ein weißer, durch ein rotes Öl verunreinigter Niederschlag aus; Ausbeute ca. 0,8 g. Durch Zusatz von Petroläther kann die Ausbeute noch etwas verbessert werden. Das überschüssige Chloroform wird abdekantiert und die Kristalle durch Waschen mit Petroläther vom Öl befreit.

0,4938 g verbrauchen 40,7 ccm n/10 $AgNO_3$.

$C_{20}H_{37}O_2SnCl_5$: ber. Cl 29,3%

gef. Cl 29,2%.

Sm. P. des Oxoniumsalzes: 57—58°.

II. Darstellung von Sulfoniumsalzen der Halogenosäuren.

1. Antimontrichlorid-Diäthylsulfid-Chlorwasserstoff

$[(C_2H_5)_2S]_2$, H_2SbCl_5.

1/20 Mol Antimontrichlorid wird in 1/10 Mol Diäthylsulfid bei Zimmertemperatur gelöst. Diese Lösung ist auch durch Abkühlen auf —75° nicht zur Kristallisation zu bringen. In diese bei der tiefen Temperatur sehr viscose Flüssigkeit wird ein lebhafter Chlorwasserstoffstrom eingeleitet. An der Schlierenbildung sieht man, daß Chlorwasserstoff aufgenommen wird. Nach der Sättigung mit Chlorwasserstoff erstarrt in der Äther-Kohlensäuremischung die ganze Masse zu einem weißen Kristallbrei, der schnell zur Analyse gebracht werden muß, da das Salz oberhalb —30° unter Abgabe von Chlorwasserstoff zerfließt. Die Analyse wird in der Weise durchgeführt, daß ein Kölbchen mit einge-

schliffenem Stopfen mit verd. Salpetersäure versetzt, zur Wägung gebracht wird. Nun wird schnell eine beliebige Substanzmenge in die Salpetersäure geworfen und der Schliffstopfen sofort aufgesetzt und durch erneute Wägung die zugegebene Substanzmenge bestimmt, darauf das Chlor nach Volhard titriert.

0,4444 g verbrauchen 45,4 ccm n/10 $AgNO_3$.

$C_8H_{22}S_2SbCl_5$: ber. Cl 36,6%
gef. Cl 36,2%.

2. Zinntetrachlorid-Diäthylsulfid-Chlorwasserstoff.

$[(C_2H_5)_2S]_2$, H_2SnCl_6.

Zu einer abgewogenen Menge Diäthylsulfid läßt man unter Äther-Kohlensäure-Kühlung die berechnete Menge Zinntetrachlorid hinzutropfen. Auf das kristallinische Additionsprodukt wird Chlorwasserstoff aufgeleitet und das gebildete Salz unter den oben beschriebenen Bedingungen zur Analyse gebracht.

0,3572 g verbrauchen 41,5 ccm n/10 $AgNO_3$.

$C_8H_{22}S_2SnCl_6$: ber. Cl 41,4%
gef. Cl 41,2%.

Die Verbindung ist ebenso unbeständig wie die der Antimonchlorwasserstoffsäure.

III. Molekülverbindungen verschiedener Phenole mit Ausnahme der Dioxynaphthaline mit Cineol und Dioxan.

1. 2,6-Dichlor-hydrochinon, Cineol.

$(HO)_2$ [1,4] C_6H_2 [2,6] Cl_2, $2C_{10}H_{18}O$

2,6-Dichlor-hydrochinon wird in überschüssigem Cineol in der Wärme gelöst, aus dem die Molekülverbindung beim Erkalten auskristallisiert. Das Kristallisat wird auf einer Glassinternutsche abgesaugt und noch einige Zeit auf Ton belassen. Die Verbindung, wie auch die weiter unten beschriebenen, werden so analysiert, daß sie in einer Trockenpistole, deren Ansatz mit A-Kohle gefüllt ist, mit einer geeigneten Siedeflüssigkeit im Vacuum bis zur Gewichtskonstanz erhitzt werden. Der Gewichtsverlust gibt die aufgenommene Menge Cineol bzw. Dioxan an.

0,4682 g verloren bei Verwendung von Aceton als Heizflüssigkeit 0,2982 g.

ber. für $C_6H_4O_2Cl_2$, 2 $C_{10}H_{18}O$: 0,2962 g.

2. 2,6-Dichlor-hydrochinon, Dioxan.

$(HO)_2$ [1,4] C_6H_2 [2,6] Cl_2, $C_4H_8O_2$

2,6-Dichlor-hydrochinon wird mit der berechneten Menge Dioxan versetzt, vorsichtig bis zur Lösung erhitzt und durch Abkühlen zur

Kristallisation gebracht. Da die Molekülverbindungen der Phenole mit Dioxan in überschüssigem Dioxan, wie auch in allen anderen Lösungsmitteln außerordentlich leicht löslich sind, wurden sie ohne weitere Umkristallisation auf Ton gebracht und in einer Dioxanatmosphäre im Exsiccator einige Zeit stehen gelassen.

0,3257 g verloren 0,1051 g
ber. für $C_6H_4O_2Cl_2$, $C_4H_8O_2$: 0,1075 g.

3. Tetrachlor-hydrochinon, Cineol.

$(HO)_2$ [1,4] C_6Cl_4, 2 $C_{10}H_{18}O$.

Das Tetrachlor-hydrochinon wird in überschüssigem Cineol gelöst, die beim Abkühlen kristallinisch ausfallende Molekülverbindung abgesaugt, auf Ton gestrichen und im Exsiccator in einer Cineolatmosphäre einige Stunden stehen gelassen.

0,5400 g verloren bei Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff als Siedeflüssigkeit 0,2964 g.
ber. für $C_6H_2O_2Cl_4$ 2 $C_{10}H_{18}O$: 0,3000 g.

4. Tetrachlor-hydrochinon, Dioxan.

$(HO)_2$ [1,4] C_6Cl_4, $C_4H_8O_2$

dargestellt wie beim Dichlor-hydrochinon beschrieben.

0,4300 g verloren 0,1052 g.
ber. für $C_6H_2O_2Cl_4$, $C_4H_8O_2$: 0,1048 g.

5. Tetrachlor-brenzcatechin, Cineol

$(HO)_2$ [1,2] C_6Cl_4, 2 $C_{10}H_{18}O$

Darstellung wie unter 3.

0,3642 g verloren 0,2001 g
ber. für $C_6H_2O_2Cl_4$, 2 $C_{10}H_{18}O$ 0,2018 g.

6. Tetrachlor-brenzcatechin, Dioxan

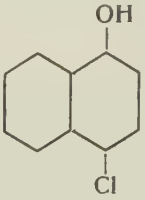
$(HO)_2$ [1,2] C_6Cl_4, $C_4H_8O_2$

Darstellung wie unter 2.

0,4956 g verloren 0,1154 g.
ber. für $C_6H_2O_2Cl_4$, $C_4H_8O_2$: 0,1289 g.

Die Verbindung ist relativ unbeständig, da das Dioxan sehr leicht entweicht.

7. 4-Chlor-α-naphthol, Cineol.



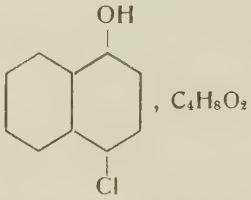
, $C_{10}H_{18}O$.

Das 4-Chlor-α-naphthol wird in der eben ausreichenden Menge Amylacetat gelöst, und zur erkalteten Lösung wird Cineol im Überschuß hinzugegeben. Nach dem Reiben mit dem Glasstab kristallisiert nach einiger Zeit die Verbindung aus. Sie wird abgesogen, auf Ton abgepreßt und 12 Stunden in einem Exsiccator über Cineol belassen.

0,2749 g verloren 0,1291 g.

ber. für $C_{10}H_7OCl$, $C_{10}H_{18}O$: 0,1291 g.

8. 4-Chlor-α-naphthol, Dioxan.



Diese aus äquivalenten Mengen der Komponenten erhaltene Molekülverbindung, kristallisiert erst nach Abkühlen mit Eis. Die Kristalle werden schnell auf Ton abgepreßt und analysiert.

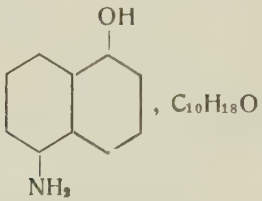
0,4728 g verloren 0,1514 g.

ber. für $C_{10}H_7OCl$, $C_4H_8O_2$: 0,1562 g.

Auch diese Verbindung scheint unbeständiger zu sein, als die entsprechende Cineol-Verbindung.

IV. Molekülverbindung des 5-Amino-naphthols mit Cineol und Dioxan.

5-Amino-α-naphthol, Cineol.

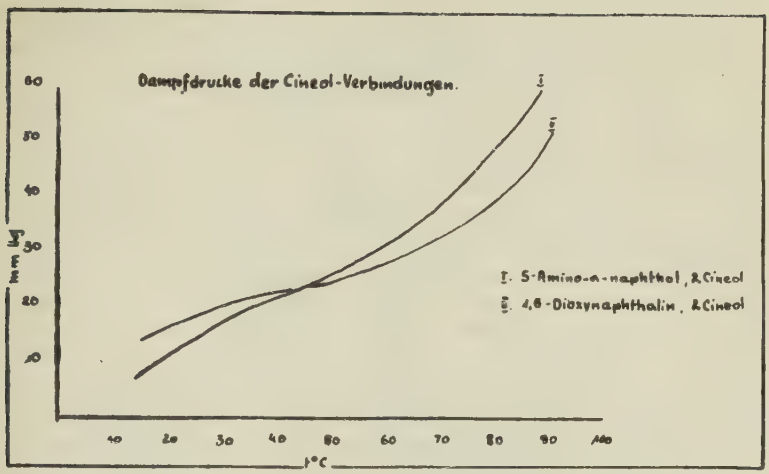


Die Darstellung erfolgt durch Kristallisation des 5-Amino-α-naphthols aus überschüssigem Cineol.

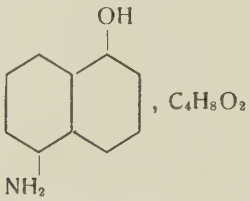
0,2880 g verloren 0,1932 g.

ber. für $C_{10}H_9ON$, 2 $C_{10}H_{18}O$: 0,1891 g.

Zum Vergleich mit der entsprechenden Dioxynaphthalin-Cineol-Verbindung wurde in der weiter unten beschriebenen Weise eine Dampfdruckkurve der erhaltenen Molekülverbindung aufgenommen, die im folgenden Kurvenbild wiedergegeben ist:



5-Amino-α-naphthol, Dioxan.



Die Darstellung der Molekülverbindung erfolgt in der unter III. 2. beschriebenen Weise.

0,2793 g verloren 0,0969 g.
ber. für $C_{10}H_9ON$, $C_4H_8O_2$: 0,0995 g.

V. Molekülverbindungen des Benzidins und p-Diphenols mit Cineol und Dioxan. Vergleich der Dampfdrucke dieser Molekülverbindungen.

1. Molekülverbindung Benzidin-Dioxan.

Während mit Cineol beim Benzidin keine Molekülverbindung festgestellt werden konnte, gelang es, mit Dioxan eine solche im Molverhältnis 1:1 leicht darzustellen. Die Verbindung wird gewonnen durch Auflösen von Benzidin in der zur Lösung eben notwendigen Menge Dioxan. Beim Erkalten kristallisiert die Molekülverbindung aus.

0,1654 g verloren 0,0522 g.
ber. für $C_{12}H_{12}N_2$, $C_4H_8O_2$: 0,0541 g.

2. p-Diphenol-Cineol.

Die Darstellung der Molekülverbindung erfolgt durch Kristallisation von p-Diphenol aus überschüssigem Cineol.

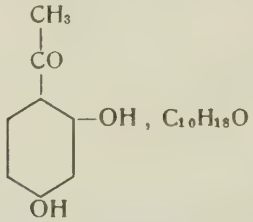
0,3614 g verloren 0,2196 g.
ber. für $C_{12}H_{10}O_2$, 2 $C_{10}H_{18}O$: 0,2252 g.

3. p-Diphenol-Dioxan.

Die Verbindung wird dargestellt wie unter 1. beschrieben.

0,3156 g verloren 0,1016 g.
ber. für $C_{12}H_{10}O_2$, $C_4H_8O_2$: 0,1016 g.

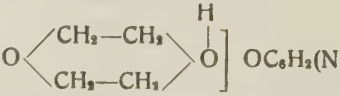
4. Resacetophenon-Cineol.



Die Darstellung erfolgt, wie unter 2. beschrieben. Die Verbindung ist in großem Cineol-Überschuß löslich.

Sm. P. 52°.
0,2456 g verloren 0,1207 g.
ber. für $C_8H_8O_3$, $C_{10}H_{18}O$: 0,1234 g.

5. Dioxan-pikrat.



Die Pikrinsäure wird fein pulverisiert auf einem Uhrglase in eine Dioxanatmosphäre gebracht. Nach einigen Stunden bemerkt man ein Verblassen der gelben Farbe der Pikrinsäure. Nach 16 Stunden nimmt die Pikrinsäure kein Dioxan mehr auf.

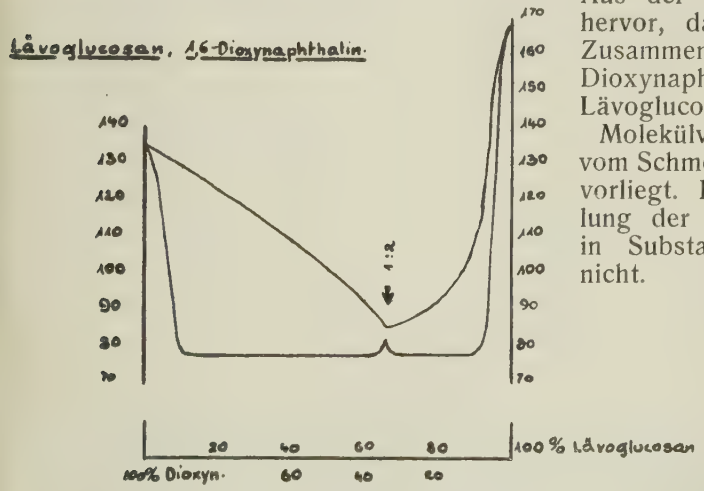
1,5178 g Pikrinsäure; Dioxanaufnahme 0,5822 g
ber. für $C_{10}H_{11}O_9N_3$: 0,5840 g.
Sm. P. des Salzes 64—65°.

Die Verbindung gibt an der Luft das Dioxan unter Gelbfärbung schnell wieder ab; durch Wasser und Alkohol wird sie sofort zersetzt.

VI. Molekülverbindungen der Phenole mit Lävoglucosan, Cumarin und Diketohexamethylen.

Bei den nun zu beschreibenden Verbindungen der Phenole mit Lävoglucosan, Cumarin und Diketohexamethylen und den später zu beschreibenden Verbindungen des Dithians wurde in den meisten Fällen zur Feststellung des Vorliegens einer Molekülverbindung die von Rheinboldt[1]) angegebene Methode der Auftau-Schmelzdiagramme benutzt. Als Taupunkt wurde der Punkt gewählt, bei dem eben eine Sinterung der Verbindung bemerkbar war, als Schmelzpunkt derjenige, bei dem das letzte Kristallflitterchen verschwunden war. Der Gehalt der einzelnen Schmelzen in den folgenden Kurven und Tabellen ist in Mol-Prozenten angegeben. In manchen Fällen sprach das Zusammenfallen der Auftau- und Schmelzpunkte der Mischungen der beiden Komponenten im Mol-Verhältnis 1:1, bzw. 1:2 so eindeutig für das Vorliegen einer Molekülverbindung, daß auf die Aufnahme des gesamten Diagrammes verzichtet werden konnte. Bei verschiedenen Molekülverbindungen gelang es, dieselbe auch in Substanz zu isolieren, so daß das Auftau-Schmelzdiagramm lediglich als Bestätigung für die Existenz und die Zusammensetzung der Molekülverbindungen benutzt wurde.

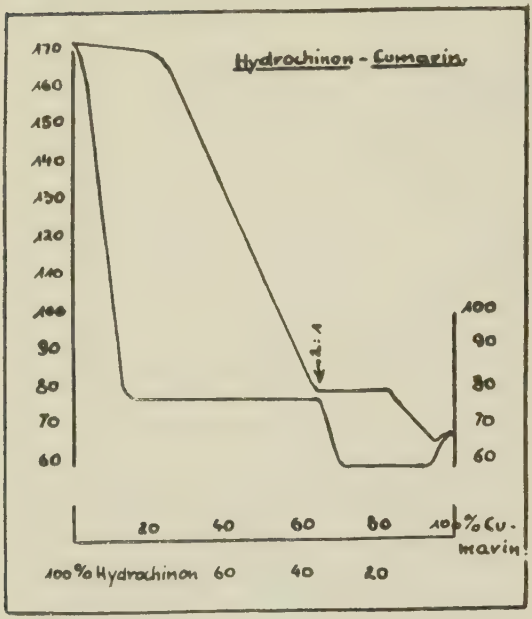
1. Lävoglucosan-1,6-Dioxynaphthalin.



Aus der Kurve geht hervor, daß bei der Zusammensetzung 1 Dioxynaphthalin, 2 Lävoglucosan eine Molekülverbindung vom Schmelzpunkt 86° vorliegt. Die Herstellung der Verbindung in Substanz gelang nicht.

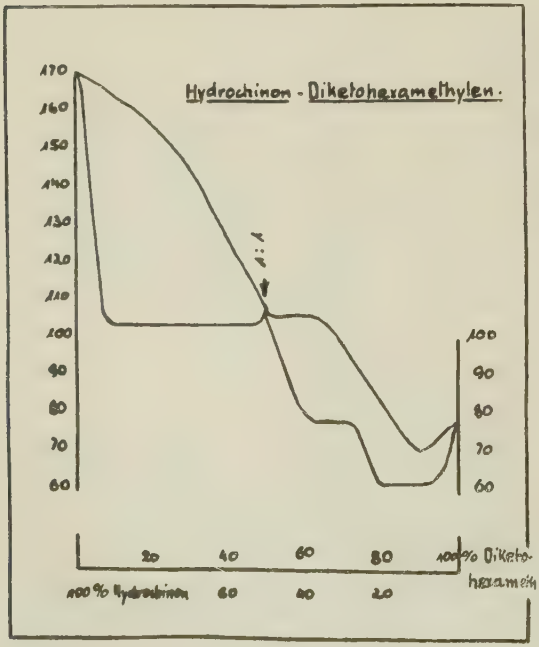
1) Rheinbold u. a. Journ. f. prakt. Ch. (2) **111** (1925) u. folg. siehe auch: Houben-Weyl, Die Meth. d. org. Ch. Bd. I. S. 1146.

2. Cumarin-Hydrochinon.



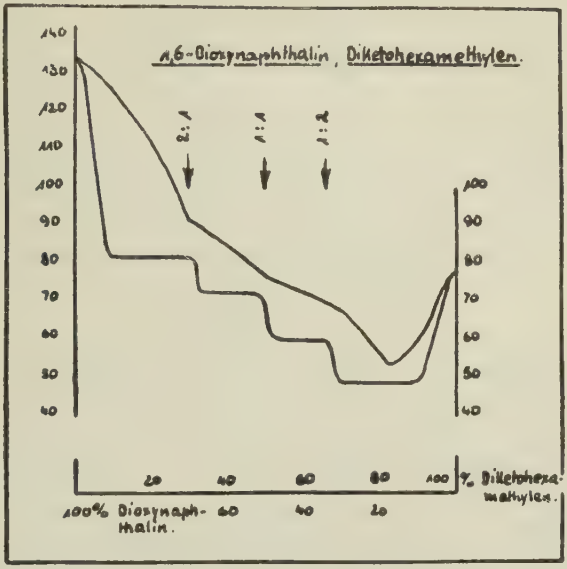
Bei der Zusammensetzung 2 Cumarin, 1 Hydrochinon fallen Auftau- und Schmelzpunkt praktisch zusammen (79 — 80°), was auf das Vorliegen einer Molekülverbindung schließen läßt. Die Verbindung konnte nicht in Substanz isoliert werden.

3. Diketohexamethylen-Hydrochinon.



Hier zeigt der Schmelzpunkt von 107° eindeutig das Vorliegen einer Molekülverbindung an. Die Verbindung konnte nicht in Substanz isoliert werden. Das Molverhältnis der Verbindung beträgt 1:1.

4. Diketohexamethylen-1,6-Dioxynaphthalin.



Aus dem Verlauf dieses Diagrammes geht hervor, daß hier drei Molekülverbindungen von der Zusammensetzung 1:2 ; 1:1 ; 2:1 vorliegen. Löst man die Komponenten in Methylenchlorid, so kristallisiert eine Verbindung vom Sm. P. 86—87° aus; aus der Kurve geht hervor, daß es sich hierbei um die Verbindung 1 Diketohexamethylen, 2 Dioxynaphthalin handelt.

VII. Molekülverbindungen des Dithians mit 1,6-Dioxynaphthalin und Benzidin.

1. Dithian-1,6-Dioxynaphthalin.

Mol-% Dioxynaphth.	Mol-% Dith.	Tau-P.	Sm. P.
33	66	86°	90°
40	60	85°	93°
50	50	85°	106°
66	33	85°	118°
100	0		135°
0	100		112°

Schon aus den wenigen Auftau- bzw. Schmelzpunkten geht hervor, daß bei der Zusammensetzung 1 Dioxynaphthalin, 2 Dithian eine Molekülverbindung vom Sm. P. 90° vorliegt. Gibt man die alkoholischen Lösungen der beiden Komponenten zusammen, so kristallisiert diese Verbindung vom Sm. P. 90° aus.

2. Dithian-Benzidin.

Mol-% Dithian	Mol-% Benzidin	Tau-P.	Sm. P.
50	50	86°	96°
33	66	96°	117°
66	33	88°	92°

Auch hier scheint eine Molekülverbindung der Zusammensetzung 2 Dithian, 1 Benzidin zu existieren. Der Auftau-Punkt liegt bei 88°, der Schmelzpunkt bei 92°. In Substanz konnte diese Verbindung jedoch nicht dargestellt werden.

VIII. Molekülverbindungen der Dioxynaphthaline mit Cineol und Dioxan.

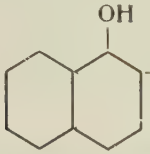
Die Molekülverbindungen der Dioxynaphthaline mit Cineol und Dioxan zeichnen sich durch gute Kristallisationsfähigkeit aus. Die Verbindungen mit Cineol konnten sämtlich, allerdings abhängig von der Löslichkeit mit wechselnder Ausbeute, aus einer Lösung des Dioxynaphthalins in Amylacetat und Zugabe eines Überschusses an Cineol erhalten werden. Die gut kristallisierenden Verbindungen werden darauf abgesaugt, auf Ton gepreßt und in einen Exsiccator mit Cineol gestellt. An der Luft verwittern die Verbindungen verschieden leicht unter Abgabe von Cineol. In vielen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther, Aceton, Essigester, Benzoesäure-ester und Dioxan sind die Dioxynaphthalin-Cineol-Verbindungen leicht löslich. Nur aus Amylacetat lassen sie sich umkristallisieren.

Die Löslichkeit der entsprechenden Dioxan-Verbindungen ist erheblich größer, sie konnten daher nur durch Zusammengeben molekularer Mengen der Komponenten erhalten werden; schon bei geringem Dioxan-Überschuß tritt Lösung ein. Ein definierter Schmelzpunkt konnte nur in einem Falle, nämlich beim 1,3-Dioxynaphthalin-Cineol festgestellt werden. Meistens trat schon vorher Dissoziation ein, so daß das Cineol bzw. Dioxan wegdestillierte und schließlich der Schmelzpunkt des Dioxynaphthalins erschien.

Die Dioxynaphthaline wurden vor den Versuchen zur Reinigung im Hochvacuum sublimiert.

Zur Ermittlung der Zusammensetzung werden die Verbindungen durch Erhitzen in einer Trockenpistole im Vacuum der Wasserstrahlpumpe bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Dabei tritt, wie ein Vorversuch zeigte, kein wägbare Verflüchtigung des Dioxynaphthalins ein. Als Siedeflüssigkeit diente, je nach der Beständigkeit der Molekülverbindungen Aceton (K P. 56°), Tetrachlorkohlenstoff (K. P. 77°) und Wasser.

1. 1,2-Dioxynaphthalin-Cineol.



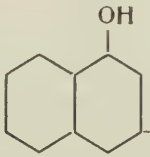
, $2\,C_{10}H_{18}O$

Die Verbindung wird wegen ihrer relativ großen Löslichkeit in Amylacetat am besten durch Auflösen von Dioxynaphthalin in Cineol in der Wärme dargestellt. Nach dem Auskristallisieren beim Erkalten wird auf Ton abgepreßt und analysiert.

0,2793 g verloren bei Aceton als Siedeflüssigkeit 0,1820 g.

ber. für $C_{10}H_8O_2$, $2\,C_{10}H_{18}O$: 0,1828 g.

2. 1,3-Dioxynaphthalin-Cineol.



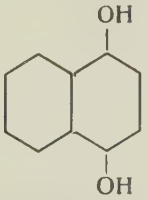
, $2\,C_{10}H_{18}O$

Die Verbindung wird dargestellt durch Lösen des Dioxynaphthalins in Amylacetat und Hinzufügen eines Überschusses an Cineol. Die Verbindung kristallisiert in guter Ausbeute. Sie ist außerordentlich stabil und hat einen Schmelzpunkt von 85—86°. Erst nach 10stündigem Erhitzen der Molekül-Verbindung im Vacuum auf 100° konnte das gesamte Cineol ausgetrieben werden.

0,5372 g verloren bei Wasser als Siedeflüssigkeit 0,3552 g.

ber. für $C_{10}H_8O_2$, $2\,C_{10}H_{18}O$: 0,3564 g.

3. 1,4-Dioxynaphthalin-Cineol.

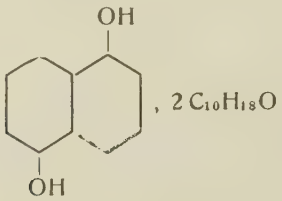


, $2\,C_{10}H_{18}O$

Die Ausbeute in Amyylacetat ist sehr schlecht, so daß die Verbindung nach 1. dargestellt wurde. Die Stabilität der Verbindung ist gering; schon nach kurzem Stehen an der Luft entspricht die Verbindung nicht mehr der ursprünglichen Zusammensetzung. In einem evacuierten Exsiccator über A-Kohle hat die Molekülverbindung innerhalb 24 Stunden das gesamte Cineol verloren.

0,2788 g verloren bei Aceton als Siedeflüssigkeit 0,1818 g.
ber. für $C_{10}H_8O_2$, 2 $C_{10}H_{18}O$: 0,1853 g.

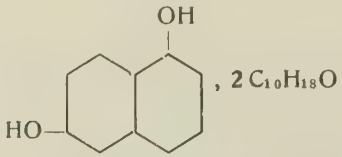
4. 1,5-Dioxynaphthalin-Cineol.



Darstellung nach 2. mit guter Ausbeute. Die Verbindung ist recht beständig, erst nach 8stündigem Erhitzen in der Trockenpistole im Vacuum mit Tetrachlorkohlenstoff als Heizflüssigkeit ist Gewichtskonstanz eingetreten.

0,3226 g verloren 0,2060 g.
ber. für $C_{10}H_8O_2$, 2 $C_{10}H_{18}O$: 0,2142 g.

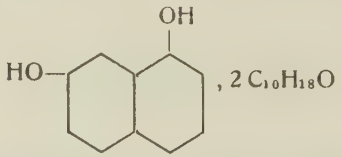
5. 1,6-Dioxynaphthalin-Cineol.



Auch diese Verbindung, nach Methode 2. dargestellt, bildet sich in guter Ausbeute; die Verbindung ist relativ stabil.

0,2887 g verloren 0,1908 g.
ber. für $C_{10}H_8O_2$, 2 $C_{10}H_{18}O$: 0,1908 g.

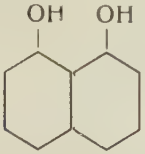
6. 1,7-Dioxynaphthalin-Cineol.



Dargestellt mit geringer Ausbeute nach Methode 2. Beim Trocknen über A-Kohle tritt schon nach kurzer Zeit sichtbare Verwitterung ein. Die Verbindung wurde vor der Analyse 12 Stunden in einer Cineol-Atmosphäre belassen.

0,2409 g verloren 0,1543 g.
ber. für $C_{10}H_8O_2$, 2 $C_{10}H_{18}O$: 0,1600 g.

7. 1,8-Dioxynaphthalin-Cineol.



, $2\,C_{10}H_{18}O$

Die Verbindung wird aus den Komponenten nach Methode 1. dargestellt. Die Zersetzung ist schon nach zweistündigem Erhitzen im Vacuum mit Aceton als Heizflüssigkeit beendet.

0,2357 g verloren 0,1513 g.
ber. für $C_{10}H_8O_2$, $2\,C_{10}H_{18}O$: 0,1563 g.

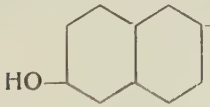
8. 2,3-Dioxynaphthalin-Cineol.

, $2\,C_{10}H_{18}O$

Diese Verbindung entsteht in schlechter Ausbeute aus Amylacetat bei Kühlung mit Eis-Kochsalz.

0,3818 g verloren 0,2578 g.
ber. für $C_{10}H_8O_2$, $2\,C_{10}H_{18}O$: 0,2535 g.

9. 2,6-Dioxynaphthalin-Cineol.

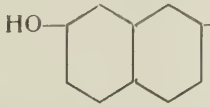


, $2\,C_{10}H_{18}O$

Diese Verbindung wird dargestellt wie bei 2.

0,3548 g verloren 0,2326 g.
ber. für $C_{10}H_8O_2$, $2\,C_{10}H_{18}O$: 0,2359 g

10. 2,7-Dioxynaphthalin-Cineol.



, $2\,C_{10}H_{18}O$

Darstellung erfolgt ebenso nach Methode 2.

0,2816 g verloren 0,1862 g.
ber. für $C_{10}H_8O_2$, $2\,C_{10}H_{18}O$: 0,1868 g.

Die Löslichkeit der Molekül-Verbindungen in Amylacetat und demgemäß auch die Ausbeute ist bei den einzelnen Dioxynaphthalinen sehr verschieden, so erhält man aus:

2 g Dioxynaphthalin in jeweils 8 ccm Amylacetat und durch Hinzufügen von 5,4 ccm Cineol, was der dreifachen theoretisch notwendigen Menge entspricht:

Dioxynaphth.	Ausbeute an Mol. Verb. in g	entspricht der Theorie %
1,6-	4,8	82
1,5-	4,2	72
2,6-	3,15	54
2,7-	2,8	47,8
1,4-	1,9	32,5
1,7-	0,7	12

Die Molekülverbindungen des Dioxans mit den Dioxynaphthalinen werden so hergestellt, daß das Dioxynaphthalin in der molekularen Menge Dioxan gelöst und durch Abkühlen zur Kristallisation gebracht wird. Schon bei geringem Dioxan-Überschuß ist die Verbindung nicht mehr zur Kristallisation zu bringen. Es wurden hergestellt die Molekülverbindungen von 1,3-, 1,4-; 1,6-, 1,7-; 1,8-, 2,3- und 2,6-Dioxynaphthalin. Merkwürdigerweise bildet das 1,5-Dioxynaphthalin mit Dioxan keine Molekülverbindung, es ist in Dioxan praktisch unlöslich. Die Molekülverbindungen sind farblose kristalline Körper ohne definierten Schmelzpunkt.

Die Dioxynaphthalin-Dioxan-Molekülverbindungen haben alle die Zusammensetzung 1 Dioxynaphthalin, 1 Dioxan wie aus der folgenden Tabelle der Analyse hervorgeht.

Dioxynaphthalin:	Mol. Verb. in g:	verloren Dioxan g:	ber. Menge g:
1,3-	0,3275	0,1131	0,1171
1,4-	0,2171	0,0761	0,0766
1,6-	0,5364	0,1852	0,1918
1,7-	0,4917	0,1817	0,1760
1,8-	0,2721	0,0925	0,0975
2,3-	0,2608	0,0943	0,0933
2,6-	0,2200	0,0710	0,0786

Trennung von Dioxynaphthalinen mit Hilfe ihrer Cineolverbindungen.

Wie bereits im theoretischen Teil auseinandergesetzt, werden die Molekülverbindungen des 1,7- und 2,6-Dioxynaphthalins mit Cineol durch Behandlung mit Petroläther gespalten, während die Molekülverbindungen von 1,6- und 2,6-Dioxynaphthalin durch dieses Lösungsmittel nicht zerlegt werden. Dieses Verhalten äußert

sich auch darin, daß die verschiedenen Dioxynaphthaline in wenig Alkohol gelöst, dann mit überschüssigem Petroläther versetzt auf Zusatz von Cineol nur zum Teil als Molekülverbindungen gefällt werden. So fallen unter diesen Bedingungen aus die Molekülverbindungen des 1,5-, 1,6- und 2,6-Dioxynaphthalins mit Cineol, während das 1,4-, 1,7- und 2,7-Dioxynaphthalin unter diesen Bedingungen keine Molekülverbindungen geben. Auf dieses Verhalten läßt sich eine teilweise Trennung der Dioxynaphthaline gründen.

Versuch 1. Ein Gemisch von je 2 g 1,5- und 1,7-Dioxynaphthalin werden in wenig Alkohol gelöst, mit einem großen Überschuß von Petroläther versetzt. Dazu wird Cineol gegeben. Hierbei fallen 5,1 g der Molekülverbindung von 1,5-Dioxynaphthalin mit Cineol aus, was einer Ausbeute von 88% der Theorie entspricht. Sm. P. der Verbindung ca. 250°. Durch Erwärmen der Verbindung wird reines 1,5-Dioxynaphthalin erhalten.

Versuch 2. Ein Gemisch von je 2 g 1,6- und 1,7-Dioxynaphthalin werden in der oben angegebenen Weise behandelt, hierbei erhält man 4,7 g der Molekülverbindung des 1,6-Dioxynaphthalins vom Sm. P. 130°, was einer Ausbeute von 69% entspricht.

Versuch zur Abtrennung des Cineols aus einem Gemisch mit Limonen.

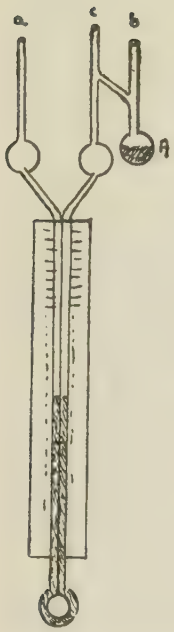
50 ccm eines Gemisches von 80 g Limonen und 20 g Cineol werden mit 6 g 1,6-Dioxynaphthalin versetzt, was einem Überschuß von 25% über die zur Bindung des Cineols erforderliche Menge entspricht. Bei der Destillation des gesamten Reaktionsgemisches wurden 36 ccm einer farblosen Flüssigkeit vom Siedepunkt 38—40° bei 2 mm Quecksilberdruck erhalten. Die Analyse des Destillates mit Hilfe der Resorcin-Methode[1]) ergab einen Gehalt an 6% Cineol.

Versuch 2. Ansatz wie oben, unter Zugabe von 9,6 g 1,6-Dioxynaphthalin, was einem Ueberschuß von 100% entspricht. In diesem Falle enthielt das Destillat (32 ccm) 3% Cineol. Ein besseres Ergebnis konnte auch durch größeren Dioxynaphthalinüberschuß nicht erzielt werden.

---

1) Gildemeister-Hoffmann, I. 623.

IX. Untersuchungen über die Beständigkeit der Phenol-Äther-Verbindungen durch Dampfdruckmessungen.



Die Dampfdrucke wurden in dem nebenstehend skizzierten Differential-Tensimeter nach Frowein gemessen. In die Kugel A des Tensimeters wird ca. 1 g der zu untersuchenden Molekülverbindung eingefüllt. In dem Manometerrohr befindet sich als Niveauflüssigkeit Quecksilber. Ist das Quecksilber und die Substanz eingefüllt, so wird bei b und c abgeschmolzen. a wird mit einer Hochvacuumpumpe in Verbindung gesetzt und während die Substanz mit Äther-Kohlensäure gekühlt wird, wird auf ca. 0,1 mm Hg-Druck evakuiert und darauf bei a abgeschmolzen. Durch Aufrichten des nun zur Messung fertigen Tensimeters wird das Quecksilber in die Manometer kapillare zurückgelassen, das sich während des Evakuierens in den an der Kapillare angebrachten Kugeln befand. Hinter der Kapillare befindet sich eine in mm eingeteilte Skala, die es gestattet, den jeder Temperatur entsprechenden Druck direkt abzulesen. Das Tensimeter wird vollständig in einen Thermostaten getaucht, dessen Temperatur man mit Hilfe eines Thermoregulators beliebig variieren kann.

Es stellte sich heraus, daß sich die einer Temperaturstufe entsprechenden Dampfdrucke nach 10 Minuten Wartezeit eingestellt hatten.

1. Dampfdrucke des reinen Cineols.

Temperatur C°	Druck mm Hg
16	14
20	15
25	16
30	20
35	25,5
40	33
45	42
50	54
60	80
65	95

2. Dampfdruck 1,4-Dioxynaphthalin, 2 Cineol

Temperatur C°	Druck mm Hg
17	14
20	15
25	17
36	20
40	24
45	27,5
50	31
55	36
60	40,5

3. Dampfdruck 2,6-Dioxynaphthalin, 2 Cineol

Temperatur C°	Druck mm Hg
16	14
20	15
25	16
30	18
40	23,5
50	28
60	38
70	49
80	63

4. Dampfdruck 1,7-Dioxynaphthalin, 2 Cineol

Temperatur C°	Druck mm Hg
15	10,5
26	14
30	15,5
34	18
40	20,5
45	22,5
50	25
61	30,5
70	37
80	45,5

5. Dampfdruck 2,3-Dioxynaphthalin, 2 Cineol

Temperatur C°	Druck mm Hg
19	8
25	9

30	10
40	13,5
47	16
59	21
69	25

6. Dampfdruck 1,5-Dioxynaphthalin, 2 Cineol

Temperatur C°	Druck mm Hg
14	14,5
26	19
33	21
44	24
50	25,5
56	27
69	33
77	37
85	44,5
90	52,5

7. Dampfdruck 1,6-Dioxynaphthalin, 2 Cineol

Temperatur C°	Druck mm Hg
12	10
26	13,5
32	16,5
40	17
46	18
54	19
73	21
80	24
87	26
92	29

8. Dampfdruck p-Diphenol, Dioxan

Temperatur C°	Druck mm Hg
23	28
27	31
33	43
40	60
45	79

9. Dampfdruck Benzidin, Dioxan

Temperatur C°	Druck mm Hg
18	18
26	23,5
29	27
33	32,5
37,5	39,5
41,5	54
45	64
50,5	82,5

10. Dampfdruck 5-Amino-α-naphthol, 2 Cineol

Temperatur C°	Druck mm Hg
13	7
21	12
27	16
31	19
38	21
44	23
52	27,5
62	33,2
70	38
80	52
89	60

Lebenslauf

Am 7. Juli 1910 wurde ich als Sohn des Stadtbaumeisters Adolf Hütz und seiner Ehefrau Elisabeth geb. Koch zu Langenberg (Rhld.) geboren. Ich bin evangelischer Konfession und rein arischer Abstammung. Nach vierjährigem Besuch der Volksschule bezog ich im Jahre 1920 das Reformrealgymnasium meiner Vaterstadt, das ich 1929 mit dem Zeugnis der Reife verließ.

Seit Ostern 1929 studierte ich in Marburg Chemie und Naturwissenschaften. Das erste Verbandsexamen für Chemiker bestand ich am 2. Februar 1933, das zweite im Februar 1935. Seit Anfang Juni 1935 war ich mit der Anfertigung vorliegender Arbeit beschäftigt, die ich im April 1937 experimentell abschloß. Am 7. Juli 1937 bestand ich die mündliche Doktorprüfung. Seit August 1937 bin ich als Chemiker bei der Schering A.G. in Berlin beschäftigt.

Meine akademischen Lehrer waren:

Baars, Bersin, Claussen, Criegee, Flößner, Geßner, Grüneisen, Hasse, Krollpfeiffer, Meerwein, Reiff, Strecker, Thiel, Weigel und Wittig.

Ihnen allen danke ich für meine Ausbildung.

Vor allem möchte ich es nicht versäumen, meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. H. Meerwein, unter dessen Anleitung vorliegende Arbeit entstand, für sein mir stets erwiesenes Wohlwollen und für seine Unterstützung besonders zu danken.

Walther Hütz.